

О КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРЕХОДНЫХ ГРУПП В КРЕМНИИ

*Ташкентский государственный технический университет,
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Республика Узбекистан*

В [1, 2] показано, что концентрация электроактивных атомов элементов переходных групп (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) в кремнии, а также в других полупроводниковых материалах составляет 1–10% от общей растворимости в решетке. Основная доля растворенных примесных атомов находится в кристаллической решетке в электронейтральном состоянии. Такая ситуация объясняется распадом электроактивных атомов элементов переходных групп в кремнии после диффузионного отжига [3]. Очевидно, этот вопрос требует детального изучения, так как атомы элементов переходных групп не только часто используются для управления временем жизни неосновных носителей тока в полупроводниках, но и полупроводниковые материалы, компенсированные этими элементами, обладают рядом уникальных свойств [4], позволяющих разработать и создать принципиально новые классы приборов функциональной электроники и датчиков физических величин [5].

В связи с этим приводятся результаты исследования поведения атомов марганца в кремнии. Выбор такой примеси диктовала тем, что, во-первых, воспроизводимая диффузионная технология легирования кремния атомами марганца достаточно хорошо отработана, во-вторых, в кремнии, легированном марганцем, наблюдается ряд интересных физических явлений, природа которых существенно зависит от концентрации электроактивных атомов марганца.

Образцы кремния, легированные марганцем, получали методом газовой диффузии в интервалы температур $T = 1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ с шагом $\Delta T = 20\text{--}30^\circ\text{C}$. Время и температура диффузионного отжига рассчитывались таким образом, чтобы получить во всех случаях однородно легированный материал по всему объему. Во всех случаях до и после диффузии технологические и химические обработки образцов, давление диффузанта во время диффузии, скорость охлаждения и другие условия одинаковы. Образцы имели размеры $10 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$ и в каждой температуре легирования использовались по 4–5 образцов, чтобы обеспечить достоверность полученных результатов. В качестве исходного материала использованы промышленный кремний p -типа с удельным сопротивлением $\rho = 5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, концентрация кислорода составляла $N_{\text{O}_2} = (5 - 7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Электрофизические параметры кремния легированного марганцем определяли методом эффекта Холла, одновременно в этих образцах измерялись времена жизни неосновных носителей тока. Концентрации электроактивных атомов N_{Mn}^A марганца определяли решением уравнения нейтральности на основе полученных данных из экспериментальных результатов. В компенсированных образцах p -Si <В, Mn> концентрация электроактивных атомов N_{Mn}^A определялась:

$$N_{\text{Mn}}^A = p_0 - p \pm N_{\text{тд}}, \quad (1)$$

для перекомпенсированных образцов n -Si <В, Mn>

$$N_{\text{Mn}}^A = p_0 + n + N_{\text{Mn}} f(E_1) + N_{\text{Mn}} f(E_2) + N_{\text{тд}} \quad (2)$$

где p_0 , p , n , $N_{\text{тд}}$ – соответственно равновесные концентрации дырок в исходном кремнии, концентрация дырок и электронов после диффузии, концентрация термодоноров в контрольных образцах, отожженных при одинаковых условиях. Без примесей марганца $f(E_1)$ и $f(E_2)$ – вероятность заполнения донорных энергетических уровней Mn в запрещенной зоне кремния.

На рис. 1 представлена зависимость удельного сопротивления образцов (при комнатной тем-

пературе) кремния, легированного марганцем, от температуры диффузионного отжига. Как видно (кривая 1), удельное сопротивление ρ -контрольных образцов с ростом температуры отжига увеличивается, а при интервале температур $T = 1120\text{--}1150^\circ\text{C}$ меняет тип проводимости и образцы становятся n -типом. Удельное сопротивление контрольных образцов, подвергнутых более высоким температурным отжигам, чем $T \leq 1150^\circ\text{C}$, монотонно уменьшается и остается n -типом. Эти результаты практически совпадают с литературными данными, которые связаны с генерацией термодоноров в исследуемой области температуры [6].

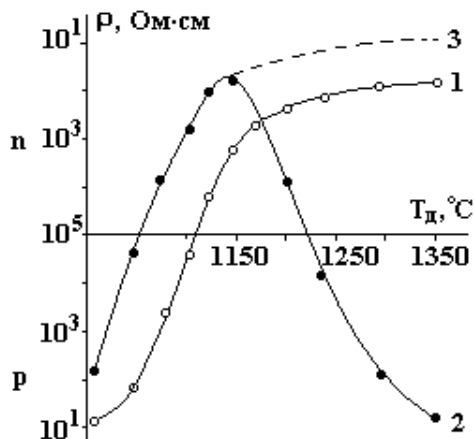


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления образцов от температуры диффузионного отжига 1 – контрольные образцы Si<B,O>, 2 – Si<B,O,Mn>, 3 – расчетные образцы

Удельное сопротивление образцов Si, легированных Mn (кривая 2), показывает, что с ростом температур диффузии оно увеличивается быстрее, чем контрольные образцы, и достигает максимального значения при $T = 1070\text{--}1075^\circ\text{C}$, затем меняется проводимость и образцы становятся n -типом. Дальнейший рост температуры диффузии приводит к уменьшению удельного сопротивления образцов. Образцы Si<B,Mn>, легированные атомами марганца при $T = 1180\text{--}1200^\circ\text{C}$, обладают наименьшими удельными сопротивлениями n -типа проводимости. Начиная с температуры диффузии при $T > 1200^\circ\text{C}$, удельное сопротивление образцов Si<B,O,Mn> увеличивается и при температуре диффузии $T = 1250\text{--}1260^\circ\text{C}$ достигает максимального значения и возвращается в первоначальный тип проводимости, переходя из n - в p -тип. Дальнейший рост температуры диффузии существенно уменьшает p -образцы, а удельное сопротивление образцов, легированных марганцем при $T = 1300\text{--}1305^\circ\text{C}$, имеет $\rho = 7\text{--}8$ Ом·см имеет p -тип проводимости, то есть практически восстанавливаются электрофизические параметры исходного кремния.

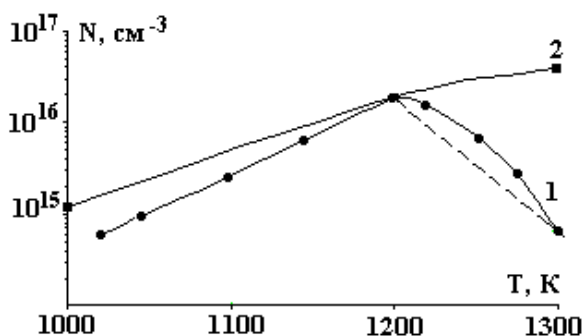


Рис. 2. Зависимость концентрации электроактивных атомов Марганца (1) и растворимости от температуры (2)

Зависимости концентрации электроактивных атомов марганца, расчетные данные вычисленные, с помощью уравнений (1) и (2), приведены на рис. 2. (кривая 1), а от температуры диффузии – кривой 2. Также для сравнения представлена общая растворимость Mn в кремнии от температуры диффузии. Как видно, в области температур $T = 1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ концентрация электроактивных атомов марганца в кремнии увеличивается и с ростом температуры разница между растворимостью и концентрацией электроактивных атомов уменьшается, а при температурах диффузии $T = 1180\text{--}1200^\circ\text{C}$ практически все растворимые примесные атомы марганца становятся электроактивными. При диффузии $T \geq 1200^\circ\text{C}$, хотя растворимость увеличивается, концентрация электроактивных атомов марганца существенно уменьшается, а при $T = 1300^\circ\text{C}$ концентрация электроактивных атомов марганца находится в интервале $N_{\text{Mn}}^a = (6\text{--}8) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, что составляет практически $\sim 1\%$ от растворимости Mn в кремнии при данной температуре.

Результаты исследования показали, что такое поведение атомов марганца в кремнии практически не зависит от скорости охлаждения образцов после диффузионного отжига. Поэтому можно

утверждать, что такая большая разница между растворимостью и концентрацией электроактивных атомов марганца в исследуемой области температур диффузии нельзя объяснить распадом твердого раствора в процессе охлаждения после диффузионного отжига.

Как известно [6], термодоноры и рекомбинационные центры практически генерируются при термоотжиге, их природа связана в основном с образованием различных комплексов с кислородом. Данные позволяют утверждать, что поведение примесных атомов марганца в кремнии в области температуры диффузии $T=1200-1300^{\circ}\text{C}$ может быть связано с образованием электронейтральных молекул между атомами марганца и кислорода. В пользу такого предположения могут служить следующие результаты:

– В исследуемой области температуры диффузии в образцах $\text{Si}\langle\text{B},\text{Mn}\rangle$, в отличие от контрольных, практически отсутствует генерация термодоноров, то есть в этой области температур не только существенно уменьшается концентрация электроактивных атомов марганца, но и полностью подавляется их генерация.

– Измерения времени жизни неосновных носителей тока в образцах $\text{Si}\langle\text{B},\text{Mn}\rangle$ показали, что оно не только существенно больше, чем в контрольных образцах при одинаковых условиях без марганца, но и больше (15–25)%, чем в исходных образцах.

– Показано образование электронейтральных молекул между атомами IV группы (S, Se) с атомами марганца (Mn-S и Mn-Se) в кремнии. Установлено, что более эффективная температура образования таких молекул составляет $T = 1100$ и $T = 820^{\circ}\text{C}$ соответственно.

На основании этих данных можно утверждать, что в температурной области $T=1200-1300^{\circ}\text{C}$ примесные атомы марганца активно участвуют в образовании молекулы с атомами кислорода. Из анализа полученных результатов установлена более эффективная температура образования молекул, которая находится в интервале $T = 1300-1305^{\circ}\text{C}$. В этой области температур практически все примесные атомы марганца в кремнии участвуют в молекуле образования. Образованные молекулы MnO занимают два соседних узла кремния, при этом примесный атом марганца забирает два несвязанных лишних электрона из атомов кислорода и образуется молекула типа $\text{Mn}^{-2}\text{O}^{+2}$. Она не нарушает ковалентно-тетраэдрическую связь в кремнии и образует новую элементарную ячейку типа $\text{Si}_2\text{Mn}^{-2}\text{O}^{+2}$. Образование таких молекул в кремнии не только обеспечивает электронейтральность, но и уменьшает участие атомов кислорода в образовании других различных комплексов ответственных за генерацию термодоноров, которые являются уровнями рекомбинации для носителей тока.

Эти данные позволяют не только определить природу электроактивных примесных атомов переходных групп в кремнии, но дают возможность получить материал со стабильными электрофизическими и рекомбинационными параметрами в широкой области температур термообработки. Следует отметить, что при этом появляется очень интересное новое направление – управление структуры кристаллической решетки кремния с помощью концентрации молекулы примесного атома марганца (то есть элементарную ячейку Si_2MnO), которое позволяет разработать принципиально новую технологию управления фундаментальных параметров полупроводниковых материалов, а также разработать новые типы гетероструктур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Емцев В.В., Мащовец Т.В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981.
2. Бахадирханов М.К., Болтакс Б.И. Компенсированный кремний. М., 1972.
3. Фистуль В.И. Взаимодействие примесей в полупроводниках. М., 1999.
4. Бахадирханов М.К., Болтакс Б.И., Куликов Г.С. Диффузия, растворимость и электрическая свойства марганца в кремнии // ФТТ. 1972. Т.14. С.181–186.
5. Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В. Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках – новый подход к формированию свойств материалов // ФТП. 1998. Т. 32. № 5.
6. Фистуль В.И. Распад пересыщенных твердых растворов. М. 1977.

Поступила 26.07.04

Summary

Compensated Silicon doped with elements of transition group reveals a number of unique properties which strongly depend on the concentration of electric active atoms concentration. The paper is devoted to investigation of interaction among impurity manganese and silicon atoms. Investigation results showed that in the temperature range of 1200-13000 $^{\circ}\text{C}$ manganese atoms form electric neutral molecules with oxygen. Formation of such molecules in silicon provides not only electric neutrality, but also decreases participation of oxygen atoms in formation of other complexes which are responsible for generation of thermodonors and aggravation of electric and physical parameters of semiconductor devices.